

## PRODUCTION OF WATER ABSORBING RESIN

Publication number: JP3031306

Publication date: 1991-02-12

Inventor: SAKAKIBARA HIDENORI; OKADA MINORU; KOYAMA SHOZO; MORI YOSHIKAZU

Applicant: TOA GOSEI CHEM IND

Classification:

- International: C08F2/10; C08F2/00; C08F20/04; C08F120/04;  
C08F2/04; C08F2/00; C08F20/00; C08F120/00; (IPC1-  
7): C08F2/10; C08F20/04

- European:

Application number: JP19890167223 19890629

Priority number(s): JP19890167223 19890629

Report a data error here

### Abstract of JP3031306

**PURPOSE:** To obtain a water absorbing resin having high water absorptive ability and remarkably reduced in amount of an unpolymerized monomer contained in the resin by polymerizing a monomer mixture mainly containing an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid (salt) in the absence of a heavy metal. **CONSTITUTION:** A monomer mixture mainly containing an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid (salt) [e.g. (meth)acrylic acid] is polymerized in the absence of a heavy metal or in the presence of the heavy metal of  $\leq 0.1$  ppm, preferably  $\leq 0.02$  ppm to provide the aimed resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-31306

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>C 08 F 20/04  
2/10

識別記号

MLN  
MBC

庁内整理番号

8620-4J  
7107-4J

④ 公開 平成3年(1991)2月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 吸水性樹脂の製造方法

⑰ 特 願 平1-167223

⑰ 出 願 平1(1989)6月29日

⑰ 発 明 者 榊 原 秀 紀 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑰ 発 明 者 岡 田 稔 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑰ 発 明 者 小 山 昌 三 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成化学工業株式会社名古屋工場内

⑰ 発 明 者 森 義 和 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成化学工業株式会社名古屋工場内

⑰ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1.  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその塩を主体とする単量体混合物を、重金属を存在させることなくまたは0.1 ppm以下の存在下に重合することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (i) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は高い吸水能を有し、しかも樹脂中に含有される未重合単量体量が格段に少ない吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂は、含有する未重合単量体が極めて少ないため安全性が高く、サニタリー用品関連業界さらには農業分野で幅広く利用されるものである。

(従来技術)

吸水性樹脂は使い捨て紙おむつや生理用ナプ

キン等をはじめとする各種の衛生材料や農芸用材料として使用されている。しかしこれら吸水性樹脂は液体吸水量や液体保持力に優れているという特徴は認められるものの、一般的な方法で製造された樹脂の粒子中には1000~5000 ppmの未重合単量体が残存している。

これらの吸水性樹脂を農芸用材料として使用した場合、それら未重合単量体が植物の成長を阻害したり、衛生材料として使用された場合には人体への影響が懸念されるなどの問題を有している。

従って、吸水性樹脂中の未重合単量体量を低減する方法が種々提案されており、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂に電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線を照射する方法(特開昭63-43930号公報)、さらにはそれを運転面及びコスト的に改善したとされる紫外線を照射する方法(特開昭63-260907号公報)があるが、依然としてエネルギーコストが高く、さらに均

一に紫外線などを照射しようとする、処理される粉末層の厚さを薄くしなければならず、生産性に大きな問題点を残している。また、親水性高分子重合体粉末を無機粉末の存在下、ラジカル重合開始剤の水溶液を散布し、加熱し再重合させる方法（特開昭64-24808号公報）もあるが、これも一度できあがった製品に再び水溶液を散布するため、反応のための加熱及び再乾燥が必要であり、コスト的に問題を有している。いずれにせよ、従来の技術においては、未重合単量体量を低減するためには、できあがった製品又はゲルに何等かの後処理を施す必要があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、アクリル酸又はアクリル酸塩等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体混合物を重合して吸水性樹脂を製造する方法において、後処理を実施する必要がない程に、未重合単量体量を低減させる方法、いいかえれば安価に安全な吸水性樹脂を製造する方法を求めることを目的としてなされたものであ

カルボン酸又は該カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩等のことであり、それらを主体とする単量体混合物とは、それらの単量体の1種又は2種以上からなるか、それらと他の親水性単量体、例えばアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの四級塩等のビニル系親水性単量体、架橋構造を導入し得るN、N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート等の親水性多官能単量体またはエチレングリコールジグリシジルエーテル等の多官能性化合物との混合物のことである。

もちろん該単量体混合物として、従来より吸水性樹脂の製造に用いられている澱粉やセルロース等の添加されているものであってもよい。

本発明にとって好ましい単量体混合物は、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩を20重

る。

（イ）発明の構成

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、上記の問題点を解決するために種々研究を重ねた結果、重合中に共存する重金属の量が増加するにともなう、樹脂中の未重合単量体量が増加することを知り、重金属が実質的に存在しない状態にして重合することによって、後処理を実施する必要がないほど未重合単量体量の低減された樹脂が極めて容易に製造できることを見出し本発明に到達したのである。

すなわち、本発明は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその塩を主体とする単量体混合物を、重金属を存在させることなくまたは0.1 ppm以下の存在下に重合することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

本発明における $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩とは、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等に代表される不飽和

量%以上含む単量体混合物であり、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩の割合（モル比）が0～80：100～20のものである。

本発明における重金属とは、鉄、マンガン、クロム、銅、鉛等のイオン、単体、酸化物等のことを意味し、未重合単量体の残存に対する影響が大きいものは鉄及び銅である。未重合単量体を希望する量まで低減させるためにはそれらを重合系内に存在させないかまたはそれらの量を0.1 ppm以下にすることが必要で、さらに0.02 ppm以下にその存在量を抑えるのが好ましい。

本発明の製造方法には、水溶液重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法等の従来公知の重合法のいずれも採用し得る。

本発明による未重合単量体の低減方法は、上記のごとく重合系内に存在する重金属の量を0.1 ppm以下に抑えて重合することを要件とするものであり、そのための手段としては、

①単量体と重金属とを接触させないこと

②実質的に重金属を含まない単量体を使用すること  
が挙げられる。

単量体と重金属を接触させないためには、単量体の合成装置、重合装置及び配管類も含め、すべてライニング及び／又はコーティング処理されたものとするものであり、ライニングするための材質としては、ナイロン、フッ素樹脂等通常の樹脂が使用できる。

実質的に重金属分の含まない単量体を得る方法としては、あらかじめ使用する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸中に存在する重金属を蒸留等により除去する方法及び中和に使用されるアルカリ中の重金属をキレートイオン交換樹脂や活性炭等により除去すること等が挙げられる。

これらの方法は、単独であっても2つ以上併用しても差し支えない。

本発明の重合開始剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、コハク酸過酸化物、1-ブチルパーオキシマレイン酸等の過酸化物の一種又は二種

であった。この単量体溶液にメチレンビスアクリルアミド24.0g(3%水溶液)をステンレス製のデュワー瓶中(サーモカットD-2000:日本酸素株式会社製)で混合し、 $N_2$ 脱気を行ないながら5℃に温度調節する。次に10%過硫酸アンモニウム水溶液(以下APS水溶液)7.2g、1%エリソルビン酸ナトリウム(エルビットN;藤沢薬品工業株式会社製)3.6gを添加すると徐々に重合反応を始め、塊状の重合体を得た。

生成物を細断し、120℃の熱風乾燥中で乾燥し、乾燥物を粉砕して樹脂粉末を得た。この粉末樹脂をふるい分けし、60~100meshの粒度のものを選別した。

#### 実施例1

比較例1で使用したアクリル酸を蒸留し、かつ未精製の苛性ソーダ水溶液を活性炭を用いて精製した。これらの溶液を用いて、比較例1と同様に重合し、処理した。なお、この単量体水溶液(A)中の鉄イオン濃度は0.03ppmであった。

以上、あるいはこれら過酸化物と過硫酸ソーダ、アスコルビン酸等の還元剤を組合わせたレドックス系開始剤及びアゾ化合物等が用いられ、添加量は通常単量体に対して0.05~0.5重量%である。但し、鉄系等の重金属系の触媒は使用できないことは本発明の主旨からして当然のことである。

#### 〔作用〕

共存する重金属がなぜ未重合単量体の残存に寄与するのか全く不明であるが、重合系内に存在する重金属を一定以下に抑えることによって、樹脂中の未重合単量体が低減するという作用が示されるのであり、この作用は本発明者等がはじめて見出したものである。

#### 〔実施例〕

##### 比較例1

アクリル酸297gに水31.9g加えて得た水溶液に濃度3.2%の未精製の苛性ソーダ水溶液360gをかき混ぜながら加えて中和した。この単量体水溶液中の鉄イオン濃度は、0.3ppm

#### 実施例2

比較例1で使用したアクリル酸を蒸留し、かつ未精製の苛性ソーダ水溶液を活性炭及びキレートイオン交換樹脂を用いて精製した。これらの溶液を用いて、比較例1と同様に重合し、処理した。なお、この単量体水溶液(B)中の鉄イオン濃度は、0.01ppmであった。

#### 実施例3

実施例1と同じ精製した単量体水溶液(A)を用いて、ナイロンコーティングしたデュワー瓶中で同様に重合し、処理した。

#### 実施例4

実施例2と同じ精製した単量体水溶液(B)を用いて、ナイロンコーティングしたデュワー瓶中で同様に重合し、処理した。

以上の比較例及び各実施例で得られたポリマーについて、下記の純水吸水能、塩水吸水能及び未重合モノマー量の各試験を行なった。その結果は第1表に示すとおりであった。

#### A. 純水吸水能

300 ml ビーカーに粉末試料 0.1 g を精秤し、蒸留水 200 ml を加え、マグネチックスターラーで3時間攪拌する。その後、100 mesh の金網マス(70×70×70 mm)中にろ過し、5分間放置した後、ペーパータオルで金網の水を拭き、重量測定する。

$$\text{純水吸水能 (g/g)} = \frac{\text{吸水後の重量(g)} - \text{金網の重量(g)}}{\text{粉末試料の重量(g)}}$$

#### B. 塩水吸水能

300 ml ビーカーに粉末試料 0.5 g を精秤し、0.9% NaCl 水溶液 200 ml を加え、マグネチックスターラーで3時間攪拌する。その後、100 mesh の金網マス(70×70×70 mm)中にろ過し、5分間放置した後、ペーパータオルで金網の水を拭き、重量測定する。

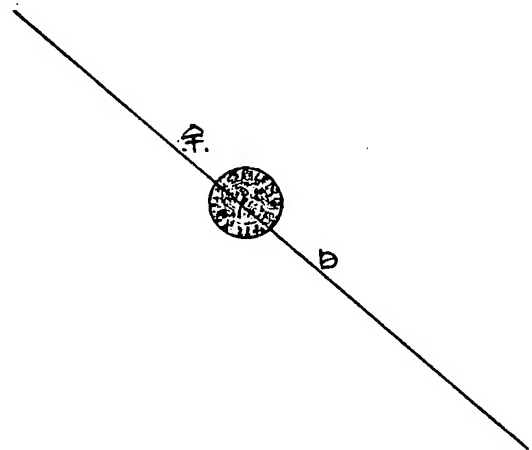
$$\text{塩水吸水能 (g/g)} = \frac{\text{吸水後の重量(g)} - \text{金網の重量(g)}}{\text{粉末試料の重量(g)}}$$

#### C. 未重合単量体量

300 ml ビーカーに粉末試料 0.4 g を精秤し、0.9% NaCl 水溶液 200 ml を加え、マグネチ

ックスターラーで3時間攪拌する。その後、100 mesh の金網マス(70×70×70 mm)中にろ過し、ろ液を回収する。このろ液を HPLC により、次の条件で定量した。

- ・装置; HITACHI 製 L-6000 PUMP, L-4000 UV DETECTOR
- ・カラム; HITACHI GEL #3056 (4×150 mm)
- ・流動相; 0.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液
- ・検出器; UV195 nm



第 1 表

	コーティング 有 無	鉄イオン 濃度 (ppm)	純水吸水能 (g/g樹脂)	塩水吸水能 (g/g樹脂)	未重合 単量体量 (重量ppm)
比較例 1	なし	0.3	420.3	53.5	3500
実施例 1	なし	0.03	430.5	55.3	540
実施例 2	なし	0.01	425.4	54.0	326
実施例 3	有り	0.03	433.2	57.2	432
実施例 4	有り	0.01	429.6	56.1	228

#### (f) 発明の効果

本発明によれば未重合単量体の含有量の少ない吸水性樹脂が極めて容易に且つ安価に製造出来るため、安全性の高い吸水性樹脂を求めているサニタリー用品業界及び農業分野に大きく貢献することができるのである。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社

手続補正書

平成 1 年 10 月 31 日



特許庁長官 吉田文毅 殿

#### 1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 167223 号

#### 2. 発明の名称

吸水性樹脂の製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区西新橋一丁目 14 番 1 号

名称 (303) 東亜合成化学工業株式会社

代表取締役 亀谷 敏 明



#### 4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

方式 図



5. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり  
補正する。
- (2) 明細書第3頁下から第5行に「単量体混合  
物」とあるを「単量体」と補正する。
- (3) 明細書第4頁下から第7行に「単量体混合  
物」とあるを「単量体」と補正する。
- (4) 明細書第5頁第3行に「単量体混合物」と  
あるを「単量体」と補正する。
- (5) 明細書第5頁下から第5行に「単量体混合  
物」とあるを「単量体」と補正する。
- (6) 明細書第5頁下から第2行に「単量体混合  
物」とあるを「単量体」と補正する。

以上

別紙1

「2. 特許請求の範囲

1.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその塩を主  
体とする単量体~~を~~、重金属を存在させることな  
くまたは0.1ppm以下の存在下に重合することを  
特徴とする吸水性樹脂の製造方法。」